

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДИ-(2- (ЭТИЛГЕКСИЛ)-ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Б. Т. Киеу

Научный руководитель – д.т.н., профессор ОЯТЦ ТПУ В. А. Карелин

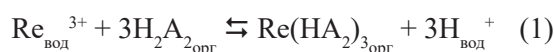
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bachthuan@tpu.ru

Редкоземельные элементы представляют собой группу из 17 металлических элементов, включающую скандий, иттрий и лантаниды. Поскольку соседние редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют чрезвычайно схожие физические и химические свойства, в промышленных применениях к чистоте РЗЭ предъявляются высокие требования, поэтому разделение между РЗЭ особенно важно.

Использование экстракции лантанидных и актинидных элементов диалкилфосфорными кислотами было показано в большом количестве работ. Это доказывает то, что эти экстрагенты обладают удовлетворительными характеристиками для разделения смесей лантанидов и актинидов на индивидуальные элементы. Закономерности экстракции РЗЭ были изучены с использованием ди-(2-этилгексил)-фосфорной (Д2ЭГФК), дибутилфосфорной (ДБФК) и диамилфосфорной (ДАФК) кислот в качестве экстрагентов [1].

Экстракцию проводили при перемешивании ~10 мл азотнокислого раствора индикаторных количеств РЗЭ и раствора Д2ЭГФК в бензоле. На рис. 1 показана зависимость коэффициентов распределения ( $\alpha$ ) некоторых РЗЭ от концентрации азотной кислоты в водной фазе. Особенностью полученных результатов является присутствие минимальных значений (с ростом концентрации

$\text{HNO}_3$ , сначала  $\alpha$  уменьшаются до минимумов, затем вновь увеличиваются). Тангенс угла наклона прямолинейных участков (левых частей линий зависимости до минимума) составляет  $-3$ . Следовательно, уравнение экстракции РЗЭ в этих областях можно представить в виде:



Константа равновесия реакции (1) составляет:

$$K = \frac{[\text{Re}(\text{HA}_2)_{3\text{орг}}][\text{H}^+]_{\text{вод}}^3}{[\text{Re}^{3+}]_{\text{вод}}[\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{орг}}^3} \quad (2)$$

Из (2), получим:

$$\lg K = \lg \frac{[\text{Re}(\text{HA}_2)_{3\text{орг}}]}{[\text{Re}^{3+}]_{\text{вод}}} + 3\lg[\text{H}^+]_{\text{вод}} - 3\lg[\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{орг}} \quad (3)$$

$$\Rightarrow \lg \alpha = \lg K + 3\lg[\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{орг}} + 3\text{pH} \quad (4)$$

Из (4) можно сделать вывод, что  $\alpha$  является функцией равновесного значения pH и концентрации экстрагента. На рис. 2 показана зависимость констант экстракции РЗЭ от порядкового номера элемента Z. Значительные отклонения наблюдаются только для лантана. По-видимому, это обусловлено незначительными примесями моно-(2-ЭГФК)-ортофосфорной кислоты в экстрагенте, которая существенно увеличивает коэффициенты распределения наиболее легких лантанидов.

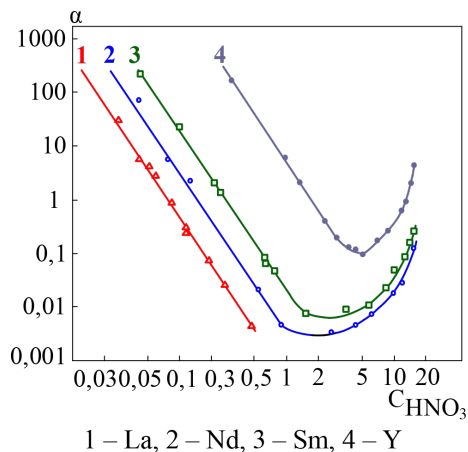


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения некоторых РЗЭ

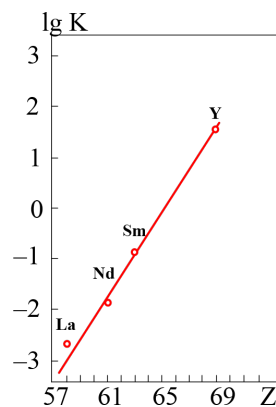


Рис. 2. Зависимость констант экстракции K РЗЭ Д2ЭГФК от Z

## Список литературы

1. Peppard D. F., Herwitz E. P., Mason G. W. // *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962. – V. 24. № 4. – P. 429–439.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ РЗМ

И. К. Кикенина, Д. К. Грачева, М. И. Шачнева, А. В. Муслимова, Д. В. Зайцев, Д. В. Болдышев  
Научный руководитель – инженер-исследователь Е. К. Грачев

*Северский технологический институт НИЯУ МИФИ  
636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65, irinakikena@gmail.com*

В настоящее время стадия химического травления играет большую роль при рециклировании отработанных материалов на основе РЗМ. Этот процесс дает возможность переработки большего количества материала за счет удаления с поверхности мешающих окисей и железной окалины. А также улучшает качественные характеристики переработки методом HD и HDDR. Травление, как один из процессов рециклирования магнитов, наряду с термообработкой, твердофазным лигированием и гидрированием улучшает магнитные свойства редкоземельного материала. Таким образом, можно создать новые улучшенные магниты, из утерявших свои свойства, старых.

Главной задачей травления является удаление с поверхности РЗМ избыточного кислорода. Кислород в процессе переработки, применяемой методы гидрирования, становится барьером для прохождения водорода внутрь материала и снижает магнитные свойства, образуя оксиды редкоземельных элементов во время спекания пресс-форм.

Химическое (кислотное) травление основано на взаимодействии кислоты с металлом через мелкие дефекты поверхности образца, с последующим удалением поверхностной оксидной пленки за счет обменной реакции. Так же, во время данной реакции, происходит выделение газа – водорода, происходит водородное охрупчивание материала. Выделяющийся водород играет еще одну важную роль, часть его остается на поверхности материала, образуя водородную пленку, которая благоприятно влияет на следующую стадию процесса переработки. Так как на поверхности РЗМ уже находится пленка водорода, гидридное диспергирование проходит быстрее, чем без применения травления.

Кислоты в процессе травления оказывают сильное разъедающее действие на материал. Что бы предотвратить это действие используют ингибиторы – восстановители, препятствующие сильному растравливанию.

Травление редкоземельных металлов проводят с применением соляной (HCl) и азотной (HNO<sub>3</sub>) кислот. Эти кислоты способны образовывать в процессе травления на поверхности материала водородную пленку.

В настоящей работе опробована вариация различных растворов – травителей и выявлены самые оптимальные – растворы азотной и соляной кислот (концентрацией до 5 %). Лучшими ингибиторами являются этиловый спирт и вода. По окончании травления можно использовать восстановители, такие как NH<sub>4</sub>OH и KOH (концентрацией до 5 %). Они способны очистить поверхность материала и нейтрализовать остаточную кислоту и соединения металлов с ионами кислот.

Травление, с применением азотной кислоты в спирте дало неоднозначные результаты. При взаимодействии азотной кислоты и этилового спирта может образовываться органическое соединение – этилнитрат. Отсюда, появляется возможность замены оксидной пленки на нитридную, что влияет на длительность процесса гидрирования, а так же, в конечном итоге, и на магнитные свойства. С применением этих растворов образцы гидрировались в течении трех часов. Травление соляной кислотой проходит более эффективно. Первичные и вторичные спирты с галогенводородами реагируют очень медленно, или под действием катализатора, следовательно, большая вероятность получить разбавленную кислоту в спирте, а не органическое соединение. Применение этого раствора дает не плохие результаты, гидрирование магнита начи-